

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-072660

(43)Date of publication of application : 17.03.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

(21)Application number : 05-245892

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1993

(72)Inventor : SHIRAISHI KEIKO  
KATO KOICHI  
KAWASE HIROMITSU

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic toner having both releasability and low temperature fixation properties to prevent the winding around the fixing roller and the hot off-set of the toner from occurring.

CONSTITUTION: In this toner, the crosslinked structure of the binder in the surface layer of the toner is different from that in the inner layer of the toner and the crosslink density in the surface layer of the toner is higher than that in the inner layer of the toner. This toner preferably consists of polymer particles obtained by subjecting a vinyl monomer to dispersion polymerization and thereafter dyeing the resulting polymer. The polymeric materials in the surface layer and inner layer of the toner are desirably crosslinked by the diacrylate compound represented by the formula:  $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{COO}-(\text{R}_1)-\text{OOC}\text{CR}_2=\text{CH}_2$ , wherein  $\text{R}_1$  is a specified group and  $\text{R}_2$  is hydrogen or an alkyl group.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-72660

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 9/09			G 0 3 G 9/08	3 2 5 3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願平5-245892

(22) 出願日 平成5年(1993)9月6日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 白石 桂子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 加藤 弘一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 川瀬 広光

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 定着ローラへの巻付きやホットオフセットを防ぐために、離型性と低温定着性とを両立させた電子写真用トナーを提供すること。

【構成】 トナーの表面層と内部層の結着剤の架橋構造に差があり、トナー表面層の架橋密度がトナー内部層の

それより高い電子写真用トナー。また、該電子写真用トナーにはビニル単量体を分散重合した後に染色した重合体粒子からなるトナーが好ましく、前記トナーの表面層と内部層が下記一般式(1)のジアクリレートで架橋されていることが望ましい。



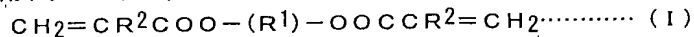
(但し、R<sup>1</sup>は特定された基、R<sup>2</sup>は水素又はアルキル

基)

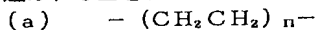
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着剤及び着色剤からなる電子写真用トナーにおいて、トナーの表面層と内部層の結着剤の架橋構造に差があり、該トナー表面層の架橋密度がトナー内部層のそれより高いことを特徴とする電子写真用トナー。

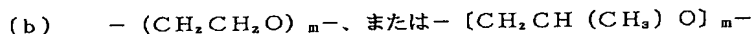
【請求項 2】 電子写真用トナーが、1 種又は 2 種以上



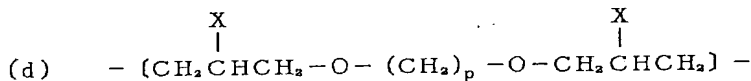
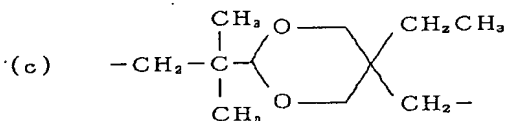
〔式中、 $-(\text{R}^1)-$ は、以下の (a) から (d) に示される基のうちから選ばれる基を、 $\text{R}^2$ は水素又はアル



(但し、 $n$ は 2~20 の整数)



(但し、 $m$ は 2~20 の整数)



(但し、 $\text{X}$ はアニオン性又はカチオン性官能基で、 $p$ は 2~20 の整数である)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像を現像するための電子写真用トナーに関する。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】 電子写真感光体や静電記録体等の上に形成された静電潜像の現像法は、結着樹脂中に染料・顔料等の着色剤や帯電制御剤等を分散させたトナーを、単独又は固体キャリアと混合した一成分型や二成分型の乾式現像法が広く使われている。これらの静電潜像の現像に使われるトナーの定着法には種々のものがあるが、熱効率が高く高速定着が可能なことから熱ローラー方式が広く採用されている。該方式で高速定着を行う場合、トナーに良好な低温定着性（定着下限温度が低いこと）が要求される。しかしながら、かかる要求を満足させるために結着樹脂中に低軟化点樹脂を加えると、定着時にトナー像の一部が熱ローラー表面に付着し、これがコピー用紙上に転移して地汚れを起すいわゆるホットオフセット現象や、コピー用紙が熱ローラー表面に付着して巻付くいわゆる巻付き現象（熱ローラー温度が低いと多発する）が発生し易くなる。特に、スチレン-アクリル系等のビニル系モノマーを使用した結着樹脂で

のビニル単量体を分散重合して造粒した後に染着した樹脂粒子トナーであることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 電子写真用トナーの表面層が、下記一般式 (1) で示されるビニル単量体を使って架橋されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナー。

キル基を表す]

【化 1】

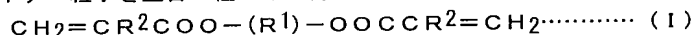
は、定着ローラーへの巻付きやホットオフセットを防ぐための離型性と低温定着性の両立が極めて困難である。

【0003】 これらの現象を、トナーの設計面から検討して防止する手段として特開昭 51-143333 号、同 57-148752 号、同 58-97056 号、同 60-247250 号等の各公報では、離型剤用の固形シリコーンワニス、高級脂肪酸、高級アルコール、各種ワックス等をトナーに添加することが提案されている。しかし、良好な低温定着性を維持しながら充分な耐ホットオフセット性及び耐巻付き性を示すものは知られていない。例えば、低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックスは、耐ホットオフセット性は良いが低温定着性が充分でなく、カルナウバワックスやキャンデリラワックス等の植物性ワックスは、耐ホットオフセット性及び低温定着性が良いけれども耐巻付き性が充分でない。また、固形シリコーンワニス、固形シリコーンオイル、アミドワックス、高級脂肪酸、高級アルコール、モンタンワックス等は良好な低温定着性を示すが、耐ホットオフセット性及び耐巻付き性が充分でない。

【0004】 以上のほか、従来の離型材料は現像中に離型剤がトナーから遊離して感光体やキャリアに付着するいわゆるフィルミングやスペント化が多く、長期にわた

って安定して良質の画像を形成することが困難であった。そこで、最近ではポリエステルやポリプロピレン等の離型性に優れた樹脂を混練・分散する方法で前記問題の解決が検討されているが、いまだ充分とはいえない。また、特開平 4-50859 号公報には、シリコン樹脂微粒子を固着埋設して低温定着と離型性とを両立させる方法が提案されているが、該方法ではトナー粒子表面にシリコン樹脂微粒子を固着埋設させる作業とそのための装置が必要であり、時間とコストがかかる等の欠点がある。そのために定着装置の面からも検討が進められており、定着ローラーに離型剤としてシリコンオイルを塗布する方法が提案されている。しかし、該方法ではオイルタンクが必要等の問題があり、近年の省スペース化の傾向と逆行する上にシリコンオイル特有の臭いを発生する等の問題もある。

【0005】高画質化を指向する最近のトナーでは、小粒径で粒度分布が狭い上に帯電制御剤が均一に分散されていること等が要求されている。そこで、粉碎工程不要な懸濁重合で製造することが提案されており、該方法では着色顔料と帯電制御剤を含む重合体粒子が直接得られるが、粒度分布の狭い小粒径品を安定に製造するのが困難なために分級工程を必要とする。このほか、単量体は溶けるが得られる重合体は溶けない溶剤中で単量体を重合して粒子を形成する分散重合法が提案されており、この方法では分級工程不要で粒度分布の狭い小粒径品を安定に得ることができる。分散重合法によるトナーでは、粉碎混練法で添加される樹脂を重合工程で取り込むのは困難であるが、粒子表面に付着させるのは可能である。前記のように、重合工程だけで離型性の良いトナー粒子を製造する方法も十分に確立していないから、離型性と低温定着性の両立できるトナー粒子を重合工程だけで得



【式中、 $-(\text{R}^1)-$ は、以下の (a) から (d) に示される基のうちから選ばれる基を、 $\text{R}^2$ は水素又はアル

ルのはむづかしい。すなわち、低温定着用にトナーの熱特性を下げるとホットオフセットが発生する傾向にあり、他方ホットオフセットをなくす樹脂組成にすると低温定着が困難になる。従って、ホットオフセット防止と低温定着性とは二律背反的な面があり、この問題を解決するのはかなり困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、定着ローラーへの巻付き或いはホットオフセットを防ぐための離型性と低温定着性とを両立するトナーを提供することをその課題とする。

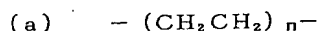
【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究の結果、個々のトナー粒子を多層構成にすることでトナー粒子内部には低温定着性を付与し、トナー表面層では結着樹脂の内部凝集力を強化して離型性を向上し、定着ローラーへのホットオフセット及び巻付きを抑制することができることを見出した。すなわち、本発明によれば、少なくとも結着剤及び着色剤からなる電子写真用トナーにおいて、トナーの表面層と内部層の結着剤の架橋構造に差があり、該トナー表面層の架橋密度がトナー内部層のそれより高いことを特徴とする電子写真用トナーが提供される。また、本発明によれば、電子写真用トナーが 1 種又は 2 種以上のビニル単量体を分散重合して造粒した後に染色した重合体粒子トナーであることを特徴とする前記電子写真用トナーが提供される。

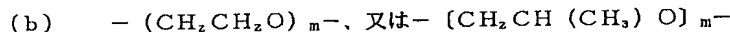
【0008】更に、本発明によれば、電子写真用トナーの表面層が下記一般式 (1) で示されるビニル単量体を使って架橋されていることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

キル基を表す]

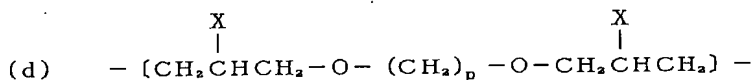
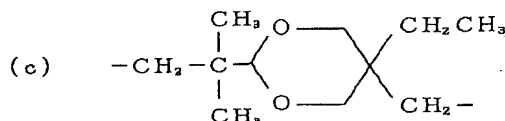
【化 1】



(但し、 $n$ は2~20の整数)



(但し、 $m$ は2~20の整数)



(但し、 $X$ はアニオン性又はカチオン性官能基で、 $p$ は2~20の整数である)

【0009】本発明は、混練・粉碎するか又は懸濁重合法で得た着色粒子を分級する分級型トナー、或いは分散重合で造粒された重合体粒子を染色後に分級しなくても粒子径分布の狭いトナーが得られる分散重合型トナーに適用されるものである。そして、本発明の電子写真用トナーには後者が特に好ましく、該トナーは分散重合による種粒子製造工程、成長粒子製造工程、粒子表面架橋構造付与工程及び前記工程から得られた重合体粒子を染色する工程からなる方法で製造される。本発明に係るトナーは粒子径分布が狭く、コールターマルチサイザ（コールターエレクトロニクス社製）で100 $\mu\text{m}$ のアパチャーチューブを用い、アパチャーカレント等の設定をオートマチックとして測定した際の3万個以上のカウント値における体積平均粒子径（ $d_v$ ）と個数平均粒子径（ $d_n$ ）の比が、 $1.00 \leq d_v/d_n \leq 1.15$ の範囲の粒度分布のものであり、この比は1.10以下が望ましい。なお、この比は粒子径分布の指標となるもので、比が大きければ粒度分布がブロードになり粒子の着色が不均一になる。また、粒子径は前記の $d_v$ を1~20 $\mu\text{m}$ の範囲にするのが好ましく、粒子径10 $\mu\text{m}$ 以下のトナーが高解像度の画像再現に最適である。

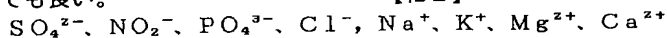
【0010】分散重合工程は高分子分散剤を溶解した親水性有機液体中で行われ、生成する重合体は該溶液で膨潤されても良いがほとんど溶解しない物であり、該溶液に可溶な一種又は二種以上のビニル単量体を原料にして樹脂粒子を形成させる工程である。該工程には、目的の粒子径より小さく粒度分布の狭い重合体種粒子を成長させる反応も含まれる。なお、成長反応に使う単量体は種粒子製造の際に使ったものと同一でも異なってもよい。前記の親水性有機液体としては、メタノール、エタノール、変成エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール、 $t$ -ブタノール、 $s$ -ブタノール、 $t$ -アミルアルコール、3-ペンタノール、オク

タノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類等が挙げられる。

【0011】これらの有機液体は、単独又は二種以上の混合物を使えば良い。また、前記アルコール類やエーテルアルコール類と併用しても生成した重合体粒子が溶解しない範囲で、該有機液体に前記以外の有機液体を添加して溶解度係数（ $SP$ 値）を変え、これによって重合条件を変えて生成される粒子の大きさを制御したり、粒子間の結合及び新粒子の発生を抑制することができる。これらの併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄や窒素を含有する有機化合物類；その他が含まれる。

【0012】以上に詳記した親水性有機液体主体の溶媒には、下記イオン等の無機質イオンや少量の水を存在さ

せた状態で重合反応を行っても良い。



また、重合の開始時と途中と末期における重合溶媒の種類や組成を変えることで、生成重合体粒子の平均粒子径や粒子径分布等の制御が可能である。種粒子や成長粒子の製造時に添加される高分子分散剤は、粒子間の立体的反撥力を高めて粒子間の結合形成を防止するために、分子量が1万以上で分子鎖が比較的長く、親水性有機液体に溶解して生成する樹脂粒子の表面に吸着可能なものが使用される。このような高分子分散剤としては、下記

(A) に示される親水性単量体を原料とする単一重合体又は共重合体、(B) に示される重合体及び(C) に示される単量体と前記親水性単量体との共重合体等が挙げられる。

【0013】 (A) 高分子分散剤の原料となる単量体  
アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪酸類；アクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等の水酸基含有アクリル系単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の不飽和酸アミド類やこれらのメチロール化合物；アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の不飽和酸クロライド類；ビニルピリジン、ビニルピリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の含窒素重合性化合物；その他。

【0014】 (B) 高分子分散剤に使用される重合体  
ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン類；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類；その他。

(C) (A) に記載した化合物と共重合して高分子分散

## 【化2】

剤となる単量体。

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル基を持つ芳香族炭化水素又はその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル系単量体；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン等の架橋性単量体；その他。

【0015】 これらの高分子分散剤は、使用する親水性有機液体の種類や目的とする重合体粒子の種類及び製造目的（種又は成長粒子の製造）により適宜選択されるが、重合体粒子同士の結合を防ぐためには重合体粒子表面への親和性や吸着性が高く、親水性有機液体への親和性や溶解性も高いものが望ましい。また、前記のように該分散剤の分子量は1万以上が好ましいが、分子量過大では液粘度が上昇して操作性や攪拌性が低下し、そのために生成する重合体粒子表面への分散剤の均質な吸着が困難になるから注意が必要である。なお、高分子分散剤と共に該分散剤を構成する単量体の一部を加えたり、無機微粉末や界面活性剤を併用すると重合体粒子の安定度が向上する場合が多く、粒子径分布が更に改善される。微粒子製造時の高分子分散剤添加量は、目的とする重合体粒子形成用単量体の種類と異なるが、一般的には親水性有機液体の0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。高分子分散剤濃度が低いと比較的に大きな粒子が、高濃度では小粒子が得られるが、添加量が10重量%を越えると小径化効果が少ない。

【0016】 前記分散重合で製造される重合体粒子は、下記ビニル単量体を主体とする単一重合体又は共重合体より成り、該単量体は前記親水性有機液体に可溶である。スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- $n$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸- $n$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸- $n$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸- $n$ -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウ

リル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；その他。

【0017】前記単量体と親水性有機液体と高分子分散剤を使用する分散重合において、反応初期に生成する重合体粒子は高分子分散剤で安定化されるが、ビニル単量体が親水性有機液体中にかなり大量に存在していると、生成した重合体粒子の表面が該単量体で多少膨潤して粘着性となり、そのために高分子分散剤存在下でも凝集してしまうことが多い。そして、反応系中のビニル単量体量が過剰になると生成する重合体粒子が単量体に溶けてしまうから、重合反応の進行で単量体量が減少しないと重合体が析出し、析出物は粘着性の高い塊状物になる。従って、分散重合時の親水性有機液体中の単量体濃度は制限され、該液体の種類によっても異なるが一般に100重量%以下、好ましくは50重量%以下が良い。本発明では、分散重合で成長粒子を製造する際に架橋剤を存在させてもよい。この場合、その架橋密度は粒子表面のそれより小さくするのが良い。

【0018】架橋剤としてはジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、N、N-ジビニルアニリン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,2-プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のジエチレン性カルボン酸エステル；ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；二個以上のビニル基を持つ水素添加ビスフェノールAやポリオキシエチレン化ビスフェノールA等のビスフェノール誘導体；二個以上のビニル基を持つエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ピペラジン等の多価アミン誘導体；全部のカルボキシル基がビニルアルコールやアリルアルコール等の不飽和アルコールでエステル化されたマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、マロン酸等の多価カルボン酸と不飽和アルコールとのエステル等が挙げられ、これらは単独又は二種以上混合して使われる。

【0019】本発明では、分散重合時の平均分子量を調節するために連鎖移動定数の大きな化合物の共存下に重合させてもよく、この目的にはメルカプト基を持つ低分子化合物や四塩化炭素及び四臭化炭素等が使われる。また、該分散重合では使用される溶剤に可溶な通常のラジカル開始剤を使えば良く、2,2'-アゾビスイソブチロ

ニトリルや2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート等の過酸化物系重合開始剤；過硫酸カリウム等の過硫化物系重合開始剤；或いはこれにチオ硫酸ナトリウムやアミン等を併用した系等が用いられる。なお、重合開始剤は単独使用でも二種以上を混合使用しても良く、重合開始剤の種類や重合条件等を勘案して適宜使用すれば良い。

【0020】前記のように、分散重合工程は種粒子製造と種粒子成長の二工程に分けられる。前者は、親水性有機液体に高分子分散剤を完全に溶解してから、スチレンやアクリル酸エステル等の単量体と重合開始剤等を添加し、反応槽内の流れが均一になるような速度で撹拌しながら、使用した重合開始剤の分解温度に対応する温度に加熱して行えば良い。そして、重合初期の温度が得られる粒子の径に大きく影響するから、単量体を添加して重合温度まで昇温後に少量の溶媒に溶かした重合開始剤を加えるのが望ましい。また、重合初期過程では反応液中の重合開始剤濃度を0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下とするのが良く、これによって重合体粒子(種粒子)を安定に再現性良く合成することができる。一方、種粒子の成長工程では反応系内に存在する単量体の0.1~10重量%に相当する重合開始剤を存在させるのが良く、これによって成長速度の促進や重合率の増加等が可能になり、所望の重合体粒子を得ることができる。なお、成長工程の重合開始剤は種粒子製造時のそれと同一でも異なっても良い。

【0021】本発明のトナーを製造する分散重合工程では、窒素やアルゴン等の不活性ガスによる反応容器内の酸素除去が必要であり、酸素除去不十分の場合は微粒子が発生し易い。また、高重合物を得るためには5~40時間が必要であるが、所望の粒子径及び粒子径分布の状態で重合を停止させたり、重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行うことにより重合時間を短縮することができる。本発明の分散重合型トナーの場合、分散重合による種粒子製造工程に続く成長粒子製造工程の後半で、粒子表面層に架橋成分をもたせて耐ホットオフセット性を高めるために、重合性の二重結合を2個以上持つ架橋剤を添加する架橋構造付与工程が設けられる。この架橋剤としては、成長粒子製造工程で前記した架橋剤を使っても良いが、前記一般式(1)のビニル単量体を使うことで更に効果が高められる。その理由を以下に説明する。

【0022】重合性の二重結合を2個以上持つ架橋剤は、架橋成分を多くするために大量添加すると凝集する場合があるし、大量添加は定着温度上昇の原因にもなる。そこで、定着温度を上昇させることなく耐ホットオフセット性を高めるためには、粒子表面層に架橋成分を多く含有させることが必要である。そのために、粒子が成

長していく過程で架橋剤が添加されるが、架橋剤の添加時期が早いと架橋成分を持つ層が厚くなり、低温定着性を阻害する場合もあるので重合率60%以上で加えるのが良い。この場合、架橋剤の種類によつては添加直後に凝集してしまうこともあるが、前記一般式(1)の化合物は少量添加でホットオフセットの発生防止が可能な架橋剤なので、該架橋剤では凝集してしまう量までに余裕がある。

【0023】トナーの熱定着時に起る巻付きやホットオフセットは、トナー間凝集力が定着ローラー(熱ローラー)とトナー間の付着力より弱い時に起る。従って、該現象はトナー間の凝集力増加で防がれるからトナーの伸縮性を高めるのが良い。一般式(1)で示される架橋剤では(R<sup>1</sup>)に含まれる繰返し単位の繰返し数を、式(a)(b)(d)に示されるように2以上としてトナーの伸縮性を高めている。しかし、分子量過大では反応性が低下するから該繰返し数は2~20とするのが良い。また、(R<sup>1</sup>)は式(c)で示されるようにヘテロ環でも良く、該ヘテロ環は立体障害構造を持つために直鎖状重合体を取り込んで見かけの架橋構造が形成可能なものである。従って、該構造を持つことで一般式

(1)の架橋剤は二重結合による架橋のほか該構造による架橋も可能となり、そのために少量の添加で沢山の架橋成分を存在させることができる。

【0024】一般式(1)の架橋剤は、式(d)に示されるようにイオン性の官能基を持っても良い。該官能基を持つ架橋剤を使うと、架橋された重合体と架橋されていない重合体との相溶が困難となり、そのために粒子表面に形成された架橋成分が粒子内部へ逃散することがなく、架橋成分の表面濃度が高く保たれるから耐ホットオフセット効果が高くなる。このような役割を果たしているイオン性官能基は、アニオン性官能基としてはカルボキシル基、ホスホン基、ホスフィン基、スルホン基、水酸基等が、カチオン性官能基としてはアミノ基等が例示される。前記した架橋構造付与工程において、重合体粒子の表面層に架橋成分を与えるために添加される架橋剤重量は、該粒子形成用単量体全量(すでに重合体粒子を形成している単量体や架橋剤を含む)の1~10重量%が好ましい。添加量が1重量%より少ないと表面に架橋成分が形成されない場合があり、10重量%より多いと定着エネルギー量が増えたり架橋剤が凝集する等の問題が起る。

【0025】生成した重合体粒子は、架橋構造付与工程終了後の液に染料を加えて染色すれば良く、この方法では系内に高分子分散剤が存在するから比較的高温で染色しても重合体粒子の凝集が少ない上に、系内の染料が重合体粒子に取り込まれる割合(染着効率)も高い。また、重合体粒子を沈降分離、遠心分離及びデカンテーション等で簡単に精製し、残存する重合溶媒、単量体及び高分子分散剤の大部分を除去後に染色しても良く、この

場合は最適溶媒で染色することができる。染色温度は、重合体粒子のガラス転移温度~該温度より20℃低温の範囲が好ましく、染色時間は0.5~1時間程度が良い。また、染料使用量は目的とするトナーの着色度によっても異なるが、一般的には重合体粒子の1~50重量%程度である。なお、重合体粒子を精製後に染色を行う場合は、染色用溶媒に染料を分散溶解させてから重合体粒子を該溶媒中に分散させるのが良い。また、染色はホモキサーやマグネチックスターラー等で攪拌下に実施するのが良い。

【0026】染色工程で使われる溶媒は、重合体粒子が多少膨潤しても良いが該粒子不溶性の溶媒であり、具体的には該溶媒の溶解度係数(SP値)と該粒子を構成している重合体のそれとの差が1.0以上、好ましくは2.0以上の溶媒である。例えば、重合体がSP値9程度のステレン-アクリル系樹脂の場合は、SP値9程度のアセトンやメチルエチルケトン等の脂肪族低級ケトン、或いはトルエンやベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒には該重合体が良く溶解するから好ましくなく、SP値が高いメタノールやエタノールやn-プロパノール等の低級脂肪族アルコール系溶媒、又はSP値が低いn-ヘキサンやn-ヘプタン等の低級脂肪族炭化水素系溶媒が使用される。なお、SP値の差が大きすぎると重合体粒子が溶媒によって濡れ難くなり、そのために該粒子の分散性が低下して染色効率が低下するから、その差は2~5程度が良い。

【0027】染色工程で使われる染料は、染色に使う溶媒への該染料の溶解度[D1]が、染色される重合体粒子を良く溶解する溶媒への該染料の溶解度[D2]の半分以下、好ましくは1/5以下となるような染料である。重合体粒子を良く溶解する溶媒への溶解度[D2]が大きいことは、該重合体と該染料との親和性が大きいことを意味している。従って、[D1]/[D2]が0.5以下の場合は、染色工程で使われる溶媒よりも染色される重合体粒子に該染料が溶解し易いことを示している。また、[D1]及び[D2]が以上のように定義されているために、[D1]/[D2]が0.5以上では重合体粒子への染色が行われ難く、染色されたとしても表層に留まって該粒子の内部まで染色するのは困難である。なお、[D2]はトナー原料となる重合体粒子を最も良く溶解する溶媒を使って実測されるが、SP値からおおよそその値を推定して求めても良い。

【0028】本発明のトナー用染料は前記の溶解性を持つものであり、バット染料や分散染料等の水不溶性染料又は油溶性染料が使われるが、特に後者が好ましい。なお、カチオン染料やアニオン染料等の水溶性染料を使うと得られたトナーの電気抵抗が環境で大幅に変る場合もあり、低電気抵抗のトナー使用時は転写率が低い。本発明のトナー用染料は、色相及び重合体粒子や染色用溶媒の種類等で適宜選べば良く、使用可能な染料をカラーイ



ンデックスで示すと下のとおりである。C. I. Solvent Yellow (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)、C. I. Solvent Orange (2, 7, 13, 14, 66)、C. I. Solvent Red (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)、C. I. Solvent Violet (31, 32, 33, 37)、C. I. Solvent Blue (22, 63, 78, 83~86, 91, 94, 95, 104)、C. I. Solvent Green (24, 25)、C. I. Solvent Brown (3, 9) 等。

【0029】市販染料では、保土谷化学工業社の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8; BASF社のSudan染料、Yellow-146, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670; 三菱化成社のダイアレジンYellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-A; オリエン化学社のオイルカラーYellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BOS, IIN, Black-HBB, #803, EB, EX; 住友化学社のスミプラストブルーGP, OR, レッドFB, 3B, イエローFL7G, GC; 日本化薬社のカヤロンポリエステルブラックEX-SF300, カヤセットRed-B, ブルーA-2R等が使われる。

【0030】染色工程終了後の液は、重合体粒子を分散重合用の液から分離して染色に使用した場合でも多少の高分子分散剤や未反応単量体が含まれている。また、この液には未染色染料やトナーに不適な極微小粒子も含まれているから、精製トナーを得るためにはこれらの除去が必要である。除去は、所望サイズのフィルターを使用する濾過、遠心沈降分離、液体サイクロン等の方法で行われ、所望サイズのトナー粒子が得られる。該トナー粒子がケーキ状で得られた場合はロータリーキルンや振動流動乾燥機等で、スラリー状で得られた場合はスプレードライヤーや流動床式乾燥機等で乾燥すれば良く、所望形状及び色相のトナーが得られる。以上に記載した分散重合型トナーにおけるトナー表面層の架橋密度をトナー内部のそれより高める方法は、以下に示すように混練粉碎法や懸濁重合法で得られる分級型トナーにも適応可能であり、前記のように表面層の架橋密度を内部のそれよ

り高めることでホットオフセット防止と低温定着性の両立が可能になる。

【0031】本発明を分級型トナーに適応する場合、結着樹脂を構成する単量体としてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン等のスチレン類; エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類; 塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸類; ビニルメチルエーテル等のビニルエーテル類; ビニルメチルケトン等のビニルケトン類; *N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物等が例示される。これらの単量体は、単独で或いは2種類以上混合して使用される。すなわち、共重合体であってもよい。

【0032】分級型トナー用結着樹脂において、重縮合型樹脂を形成するための単量体としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ビスフェノール、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA等の多価アルコール; エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ピペラジン等の多価アミン; マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、マロン酸等の多価カルボン酸; 又はこれらの酸無水物或いは低級アルコールとのエステル等が例示される。該トナーには着色剤や帯電制御剤等として、カーボンブラック、オイルブラック、ニグロシン染料、含金属染料等の金属キレート染料、アニリン染料、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンプール、メチレンブルークロライド、フタロシアニンプール、ローズベンガル等を加えてもよい。また、表面を疎水化したSiO<sub>2</sub>やTiO<sub>2</sub>等の無機酸化物、SiC等の無機微粒子、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸等を流動性向上剤として該トナーに加えてもよい。

【0033】トナーの耐オフセット性を高めるために、分散重合型トナーの場合と同様に該トナーでも内部の結着樹脂に架橋構造を持たせてもよいが、この時の架橋密度は該トナーの表面層を形成する架橋樹脂層のそれより低いことが望ましい。架橋樹脂層は、メタノール等の親水性有機溶媒にポリビニルピロリドン等の高分子分散剤を完全に溶解させてから、該溶液に混練・粉碎法又は懸

濁重合法で製造された着色剤を含む重合体粒子を分級して得た粒子を分散し、架橋剤とイオン性ビニルモノマー等を添加して粒子表面で重合させることにより得られる。ここで使用されるイオン性ビニルモノマーは、アクリル酸やスチレンスルホン酸等であるが、これらのイオン性ビニルモノマーは前記分級粒子の分散に対して界面活性剤として作用すると共に、粒子表面の架橋反応にも強く寄与しているものと思われる。なお、架橋剤は分散重合型トナーの粒子成長工程及び架橋構造付与工程のいずれに対して使用された架橋性ビニル単量体も使用できる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例で更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例で限定されるものではない。なお、以下の部及び%は重量基準である。また、実施例及び比較例で作製したトナーの評価は以下のようにして行った。

##### 1. 定着エネルギーの評価方法

定着温度が標準設定温度 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で変更可能な複写機を使用して定着温度の違う定着画像を得、該画像の黒ベタ部をクロックメーターに取付けた砂消しゴムで5回こすってから反射濃度を測定した。そして、該濃度が0.8以上となる定着画像の得られる温度を定着温度として定着エネルギー算出した。

#### 【0035】 2. 離型性の評価方法

標準設定温度で定着された画像が、定着ローラーに巻付かず円滑に排紙されるか否か、及び得られた画像がオフ

スチレン  
メチルアクリレート  
エチルアクリレート  
ドデシルメルカプタン

搅拌を続けながら容器内に窒素ガスを吹き込み、完全に酸素を追い出してから恒温水槽内を $65 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に昇温し、0.6部のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を12部のメタノールに溶解した液を添加して重合

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$  1.2部  
メタノール 3.0部

その後14時間反応を続けてから室温に冷却して分散液を得た。該分散液中の粒子について、コールターマルチサイザで $100\mu\text{m}$ のアパチャーチューブを使った粒度分布測定を試みたところ、該粒子の体積平均粒子径は $6.34\mu\text{m}$ で個数平均粒子径は $5.90\mu\text{m}$ であり、その比が1.075となることから分るようにシャープな粒径分布の重合体粒子であった。この分散液80部をフラスコにとり、蒸留水20部を加えてスターラー搅拌している中に、18部のオイルブラック860と0.45部のオイルオレンジ201を混合した染料粉体を少しづつ30分間で投入し、染料投入後もそのまま室温で30分搅拌してから $50^{\circ}\text{C}$ で5時間搅拌した。このようにして得られた染色粒子含有液は、目開き $75\mu\text{m}$ のフィ

セットで地汚れしているか否かで行った。

#### 3. 架橋成分の測定方法

本発明のトナーを構成しているビニル重合体には、トルエン可溶分とトルエン不溶分が含まれている。そこで、一定量(A)のトルエン中に所定量(B)の該重合体を入れて良く搅拌し、トルエン可溶分を溶解させてからその一定量(D)をサンプリングしてD中に溶解している該重合体の量、すなわち乾燥残分Eを求めると、下式によって架橋成分量Gが求められる。

$$\text{理論固形分 } C(\%) = 100B / (A+B)$$

$$\text{固形分 } F(\%) = 100E / D$$

$$\text{架橋成分 } G(\%) = 100 - 100F / C$$

なお、内部層も架橋した場合には透過型電子顕微鏡(TEM)で断面観察を行うと重金属による前処理工程で染色性に差が出るから、色の濃淡で架橋度の判別が可能になる。色の濃淡は架橋性モノマーの種類によっても異なり、スチレン系架橋性モノマーでは濃色にアクリル系架橋性モノマーでは淡色になるが、架橋度が高いと淡色で低い場合には濃色になるから、これらの現象等から架橋度を求めることができる。

#### 【0036】 実施例1

搅拌翼、冷却コンデンサー及び窒素ガス導入管を取付けた密閉可能な反応容器を恒温水槽内に取り付け、この反応容器内にメタノール108部とポリビニルピロリドン6部を仕込み、搅拌翼を回転させてポリビニルピロリドンをメタノール中に完全に溶解させた。次に、以下の組成物を容器内に仕込んだ。

3.2部  
6部  
2部  
0.6部

を開始した。

【0037】重合開始から10時間後の液では、重量法で求めた重合率が62.8%に達していたが、この液に下の組成物を添加した。

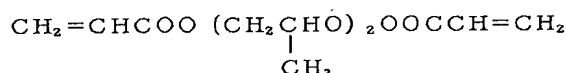
1.2部  
3.0部

ルターで濾過したところフィルター上に残るものはなかった。

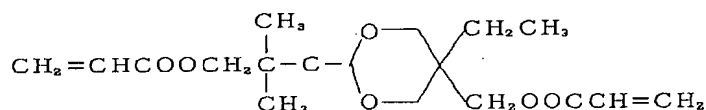
【0038】染色後の粒子を前記の方法で粒度分布測定の結果、体積平均粒子径は $6.40\mu\text{m}$ であり個数平均粒子径は $5.94\mu\text{m}$ なので、その比を求めると1.077となり、染色前と変らないシャープな粒径分布の粒子であつた。また、光学顕微鏡の観察からも凝集粒子の存在は確認できなかった。次に、染色液を遠心沈降して上澄みを取り除き、メタノール70部と蒸留水30部の混合溶媒に再分散するという作業を2回行い、最後にメタノール50部と蒸留水50部の混合溶媒に再分散してから濾過・乾燥して黒色の重合体粒子を得た。この着色粒子100部と酸化チタン(流動性向上剤)0.3部とを

ボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。該トナーの断面をTEMで観察すると、粒子表層部分に内部と異なる濃さの部分が点在しているのが見え、その部分の構造が異なることが分る。このトナー3部とキャリア97部を攪拌・混合して現像剤とし、リコー社製複写機FT-4820（オイルレス機）によつて画像評価を行ったところ、得られた画像は解像度及びハーフトーン再現性の両者ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.22 cal/cm<sup>2</sup>と低く、ホットオフセットによる画像汚れや巻付きもなかった。このトナーの架橋成分は

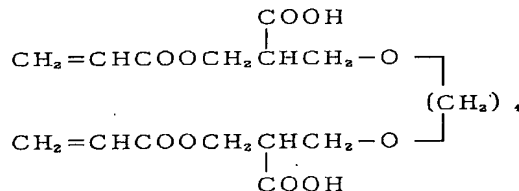
実施例2



実施例3



実施例4



【0040】実施例2～4のトナーは、重合終了後の体積平均粒子径が6.00～6.40 μmの範囲にあり、体積平均粒子径と個数平均粒子径の比はすべて1.10以下でシャープな粒径分布を持っていた。また、染色時にも凝集しないから染色の前後で粒径分布はほとんど変らなかった。該トナーは、実施例1のトナーと同様に粒子表面層部と内部とがはっきり分れていることがTEM観察で分った。これらのトナーからは、解像度及びハーフトーン再現性の両者ともに優れた画像が得られ、定着エネルギーは0.20～0.21 cal/cm<sup>2</sup>と低く、オフセットによる画像汚れや巻付きはなかった。また、これらのトナーの架橋成分は実施例2のトナーが4.8%、実施例3のトナーが9.3%、実施例4のトナーが7.2%であり、実施例3のトナーは他より架橋成分が多かった。

【0041】比較例1

重合開始後10時間目に添加する架橋性単量体をジビニルベンゼンに変えた以外は、実施例1と同一方法で重合を行ない分散液を得た（前記単量体添加直前の重合率は62.5%であった）。該分散液中の粒子について、実施例1と同一方法で粒度分布を測定したところ体積平均

4.6%であった。なお、キャリアにはシリコン樹脂被覆フェライトキャリアを使用した。

【0039】実施例2～4

重合開始後10時間目に添加する架橋性単量体を下記に変えて重合し（添加量は実施例1と同じ）、その他は実施例1と同様にしてトナーを得、実施例1と同一方法で粒子径の測定や評価を行った。なお、前記架橋性単量体添加直前の重合液をサンプリングして求めた重合率は62～64%であった。

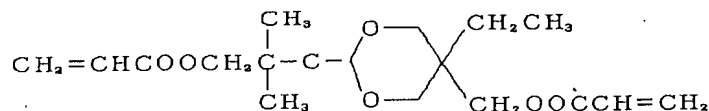
【化3】

粒子径6.34 μm、個数平均粒子径5.90 μmであり、両者の比が1.075になることから分るようにシャープな粒径分布の重合体粒子であった。前記重合体粒子を実施例1と同一方法で染色後、この染色液を目開き75 μmのフィルターで濾過するとフィルター上に小さな凝集体がかなり存在していた。該染色粒子含有液を遠心沈降して上澄みを取り除き、これをメタノール70部と蒸留水30部の混合溶媒に再分散するという作業を2回行い、最後にメタノール60部と蒸留水50部の混合溶媒に再分散してから母液を濾別し、得られた沈殿物を乾燥すると黒色に着色した重合体粒子を得た。この着色粒子100部と酸化チタン0.3部とをボールミルで10分間攪拌してトナーを得た。このトナーを使って実施例1と同一の画像評価を行ったところ、定着エネルギーは0.20 cal/cm<sup>2</sup>と低かつたが、ホットオフセットによる地汚れがあった。また、このトナーの架橋成分は僅か1.3%であった。

【0042】比較例2

実施例1と同一方法で重合を開始し、3時間後に下記単量体1.2部とメタノール3部を加えた。なお、該単量体添加直前の重合率は28.7%であった。

## 【化 4】



その後、20時間反応を続けてから室温に冷却して分散液を得た。該分散液中の粒子について実施例1と同一方法で粒度分布を測定したところ、体積平均粒子径6.42 $\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径5.79 $\mu\text{m}$ で両者の比が1.109のシャープな粒径分布を持つ粒子であつた。該分散液を実施例1と同一方法で染色し、染色後の粒子を光学顕微鏡で観察したが凝集粒子の存在は確認できなかった。染色粒子含有液を実施例1と同様に洗浄・濾過・乾燥してトナーを得た。該トナーの断面をTEMで観察すると、粒子表層から内部まで一様なので架橋成分が粒子

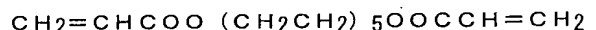
スチレン

メチルアクリレート

チオグリセリン

上記組成物を含む混合液を実施例1と全く同様に処理してから、0.01部のAIBNを0.5部のメタノールに溶解した液を添加して重合を開始した。該溶液の添加後15分で系内が白濁するが、そのまま30分間反応を続けてから0.4部のAIBNを6部のメタノールに溶解した液を添加した。添加後しばらくすると白濁が強くなり、反応が加速されたことが分つた。その3時間後に0.4部のチオグリセリンを1.2部のメタノールに溶解した液をシリンジで加えた。

【0044】前記の添加から11時間後の液をサンプリングして、重量法で重合率を求めると79.5%であつた。この時点で0.8部の下記単量体と2部のメタノールを加え、更に15時間反応を続けた後に室温に冷却して分散液を得た。



該分散液中の粒子の粒度分布を実施例1と同一方法で測定したところ、体積平均粒子径5.47 $\mu\text{m}$ で個数平均粒子径4.92 $\mu\text{m}$ であり、両者の比が1.112のシャープな粒径分布を示す粒子であつた。該分散液を実施例1と同様の方法で染色すると、染色終了後の液はすべて目開き75 $\mu\text{m}$ のフィルターを通過し、フィルター上に残るものはなかった。また、前記と同一方法で染色後の粒子の粒度分布を測定したところ、体積平均粒子径5.52 $\mu\text{m}$ で個数平均粒子径4.96 $\mu\text{m}$ であり、両者の比1.113からも分るように染色前と変らないシャープな粒径分布の粒子であつた。該粒子は、光学顕微鏡で観察しても凝集粒子が見られなかった。また、該トナーの架橋成分は18.7%であつた。このトナーを使用し、実施例1と同様にして得られた画像は、解像度及びハーフトーン再現性の両者ともに優れていた。また、定着エネルギーは0.20 cal/cm<sup>2</sup>と低く、オフセットによる画像汚れや巻付きもなかった。

表層部にあるか否か不明であるが、定着画像にホットオフセットによる地汚れのないことから粒子表層部に架橋成分が存在していることが分る。しかし、定着エネルギーが0.27 cal/cm<sup>2</sup>と高いから粒子内部まで架橋成分が存在しており、離型性と低温定着性の両方を満足するトナーではない。

## 【0043】実施例5

実施例1で使用した容器と同じ容器に、実施例1と同一組成のポリビニルピロリドン溶液を形成させ、これに下記組成物を仕込んだ。

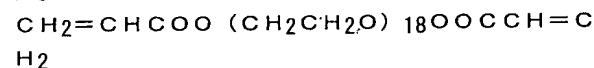
20部

20部

0.08部

## 【0045】実施例6

実施例5と同一方法で重合を開始し、チオグリセリンとメタノールを添加するところまで反応を進行させてから、15時間後に下記単量体3.2部とメタノール8部を添加した。なお、この時の重合率は90.3%であつた。



その後、10時間反応を続けてから室温に冷却して分散液を得た。該分散液について実施例1と同一方法で粒度分布を測定したところ、体積平均粒子径5.46 $\mu\text{m}$ 、個数平均粒子径4.94 $\mu\text{m}$ で両者の比が1.105を示しており、該分散液中の粒子はシャープな粒径分布の粒子であつた。この分散液を実施例1と同一方法で処理して得られたトナーは処理前と同様な粒度分布を示し、該トナーで得られる画像を実施例1と同一方法で評価したところ、画像にはオフセットによる地汚れ等がなく良好であつた。さらに定着エネルギーも0.22 cal/cm<sup>2</sup>と低かつた。

## 【0046】比較例3

実施例5で容器内にスチレン、メチルメタクリレート及びチオグリセリンを仕込む時に、一緒にジビニルベンゼン0.6部を仕込み、他は実施例5と同一方法で重合反応を進めたが、チオグリセリンとメタノールを添加後は無添加で20時間重合を続けてから室温に冷却して分散液を得た。該分散液中の粒子径を前記方法で測定すると、体積平均粒子径5.38 $\mu\text{m}$ で個数平均粒子径4.85 $\mu\text{m}$ が得られ、両者の比が1.109を示すシャープな粒径分布の粒子であつた。この分散液を実施例1と同一方法で染色処理後の液を、目開き75 $\mu\text{m}$ のフィルターに通したところフィルター上に凝集物は残らなかったが、光学顕微鏡で観察すると2~3個の粒子の凝集体と

なつたものがかかり存在していた。該染色粒子を実施例 1 と同一方法でトナー化して評価した結果、定着エネルギーは  $0.20 \text{ cal/cm}^2$  と低く紙詰りもなかつたが、オフセットによる画像汚れがある上に解像度も悪い画像であった。なお、該トナーの架橋成分は 20.2% なので、架橋成分が 18.7% の実施例 5 のトナーでオフセットが発生しない理由は、実施例 5 のトナーにおける架橋成分が粒子表層に集中しているためであろう。

#### 【0047】比較例 4

比較例 3 でオフセットが発生したので、本例では比較例 3 の場合よりジビニルベンゼン量を 0.2 部増加して

スチレン	25.6 部
n-ブチルメタクリレート	6.4 部
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.2 部
トデシルメルカプタン	0.2 部
ブタンジオールジメタクリレート	0.2 部

反応器内容物を攪拌しながら反応器内を窒素ガスで置換し、1 時間放置後に  $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$  の恒温水槽中、200 rpm の攪拌速度で攪拌下に重合を開始した。開始後 15 分で液は白濁し、20 時間経過後も白濁した安定な分散液であったが、これをサンプリングして内部標準を使用するガスクロマトグラフ法で分析すると重合率 85% であった。この粒子分散液を室温まで冷却後に、ブタンジオールジメタクリレート 0.5 部とアクリル酸 5.0 部と AIBNO.1 部を加えて再度重合を開始した。開始後 24 時間して得られた分散液を冷却し、2000 rpm で遠心分離すると重合体粒子は完全に沈降し上部の液は透明であった。

【0049】上澄み液を除き、新メタノール 200 部を加えて 1 時間攪拌洗浄後に遠心分離するメタノール洗浄を繰り返してから濾過し、母液を濾別した沈殿を  $50^\circ\text{C}$  で 24 時間減圧乾燥すると、収率 98% で白色粉末状のスチレン/n-ブチルメタクリレート粒子を得た。該粒子は、体積平均粒子径  $5.2 \mu\text{m}$  で個数平均粒子径は  $4.9 \mu\text{m}$  であり、架橋分は 24% であった〔以下、該粒子を (A) と呼ぶ〕。次に、メタノール 200 部中にオイルブラック 803 (オリエント化学社製) 1.0 部を加熱・溶解した後、冷却して目開き  $1 \mu\text{m}$  のフィルターで濾過して染料溶液を作製した。該染料溶液に粒子 (A) 2.4 部を加えて分散させ、 $50^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱・攪拌した。その後、染色重合体粒子分散液を室温まで冷却してから母液を濾別して着色粒子を得た。該粒子の断面を TEM で観察したところ、粒子表面層の架橋構造が内部に比べて密になっていることが分った。該着色粒子を室温で 24 時間真空乾燥後、シリカを 1.5 部添加・混合してトナーを得た。次に、該トナー 3 部と市販のシリコン樹脂被覆フェライトキャリア (実施例 1 で使用したものと同一品) 97 部を混合して現像剤を作製し、リコー社製複写機 FT8200 で画像出し後に定着温度  $170^\circ\text{C}$  で定着すると良好な画像が得られ、その画像は 10 万枚

0.8 部にした以外は、比較例 3 と同一条件で重合を開始したところ重合開始後 2 時間で粒子が数個づつ凝集するのが認められ、6 時間後には大きな凝集塊となつてしまった。

#### 【0048】実施例 7

実施例 1 に記載した反応器にメタノール 300 部とイオン交換水 30 部を入れ、これに無水マレイン酸とメチルビニルエーテルの共重合体 6.4 部を少量ずつ攪拌しながら添加・溶解させてから、下記組成物を添加して完全に溶解させた。

コピー後も良質であった。また、 $35^\circ\text{C}$  で相対湿度 90% や  $10^\circ\text{C}$  で相対湿度 15% という高温高湿、低温低湿環境下でも常温常湿環境下と同様の画像が得られ、感光体へのフィルミングも認められないうえ  $50^\circ\text{C}$  で 3 日間放置したがブロッキングは生じなかった。

#### 【0050】実施例 8

ドデシルメルカプタン量を  $1/2$  にした以外は実施例 7 と同じ方法で着色粒子を得た。該粒子は、体積平均粒子径  $4.6 \mu\text{m}$  で個数平均粒子径  $4.2 \mu\text{m}$  であり、架橋分は 33% であった。また、該粒子の断面を TEM で観察したところ、粒子表面に密な架橋構造が認められた。これを室温で 24 時間真空乾燥後、シリカを 1.5 部添加・混合してトナーを得た。このトナーを原料として、実施例 7 と同一方法で現像剤を作製して画像出しを行ったところ、定着温度  $170^\circ\text{C}$  で良好な画像が得られ、その画像は 10 万枚コピー後も良質であった。また、実施例 7 の場合と同一の高温高湿及び低温低湿環境下でも常温常湿環境下と同様の画像が得られ、感光体へのフィルミングも認められないうえ  $50^\circ\text{C}$  で 3 日間放置したがブロッキングは生じなかった。

#### 【0051】実施例 9

ドデシルメルカプタン量を 2 倍にした以外は実施例 7 と同じ方法で着色粒子を得た。該粒子は体積平均粒子径  $5.9 \mu\text{m}$  で個数平均粒子径  $5.7 \mu\text{m}$  であり、架橋分は 18% であった。また、該粒子の断面を TEM で観察したところ、粒子表面層だけに架橋構造が認められた。これを室温で 24 時間真空乾燥後、シリカを 1.5 部添加・混合してトナーを得た。このトナーを原料として実施例 1 と同一方法で現像剤を作製して画像出しを行ったところ、定着温度  $170^\circ\text{C}$  で良好な画像が得られ、その画像は 10 万枚コピー後も良質であった。また、実施例 7 の場合と同一の高温高湿や低温低湿環境下でも常温常湿環境下と同様の画像が得られ、感光体へのフィルミングも認められない上に  $50^\circ\text{C}$  で 3 日間放置してもブロッキ

ングが起らなかった。

【0052】比較例5

実施例7と同一方法で重合を行ったが、重合開始後20時間の初期重合段階で反応を終了させ、実施例7と同一方法で後処理して得られた沈殿を50℃で24時間減圧乾燥し、93%の収率で白色粉末状のスチレン／n-ブチルメタクリレート粒子を得た。該粒子は、体積平均粒子径5.0μmで個数平均粒子径4.7μmであり、架橋分は0%であった。この粒子を実施例1と同一方法で染色し、得られた着色粒子の断面をTEMで観察したところ、粒子表面層及び内部層の両者ともに架橋構造は見られなかった。次に、実施例1と同一方法で現像剤を作製

して先端にベタ部のある画像出しを行ったところ、定着温度170℃で定着ローラーに巻付きが発生した。

【0053】

【発明の効果】トナー表面層の架橋密度がトナー内部層のそれより高い電子写真用トナー（特に、ビニル単量体を分散重合した後に染色したトナー）を使用することにより、定着時のホットオフセット現象や熱ローラーへの巻付き現象が起らず、低温定着が可能な上に現像中のフィルムリングも少ない良好な転写性を示すトナーを提供することができた。そして、トナー表面層の架橋構造形成を特定構造のジアクリレート単量体で行うことによって高画質画像を得ることも可能であった。